

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-025138

(43)Date of publication of application : 10.03.1981

(51)Int.Cl.

C07C 69/96

C07C 68/00

(21)Application number : 54-100710

(71)Applicant : NISSO YUKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 09.08.1979

(72)Inventor : OHASHI YU
HIDA TAKASHI
KITAMURA SATOSHI

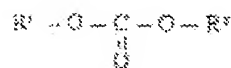
(54) PREPARATION OF AROMATIC CARBONATE

(57)Abstract:

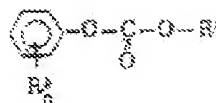
PURPOSE: To obtain the titled compound in high purity through a simple process, useful as a solvent, etc., by reacting a carbonic acid diester with a phenol in the presence of a specific catalyst selected from the group consisting of readily obtainable inexpensive compounds of alkali metals or alkali earth metals, etc.

CONSTITUTION: A carbonic acid diester shown by the formula I (R1 and R2 are alkyl, aralkyl, or cycloalkyl) is reacted with a phenol or its lower acyl ester to give an aromatic carboxylate shown by the formulas II-IV (R3 is H or lower alkyl; n is 1-3). The reaction is carried out in the presence of one or two or more compounds selected from the group consisting of an alkali metallic or alkaline earth metallic halide, carbonate, carboxylate, hydroxide, alkoxide, and phenoxide as a catalyst for ester interchange.

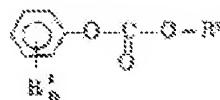
USE: Useful as a raw material for an aromatic polycarbonate and a synthetic intermediate for isocyanate.



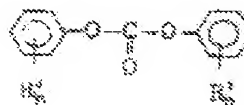
I



II



III



IV

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭56—25138

⑫ Int. Cl.³
C 07 C 69/96
58/00

識別記号

庁内整理番号
7055—4H

⑬ 公開 昭和56年(1981)3月10日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 芳香族炭酸エステルの製造法

市原市辰巳台東3丁目14番地

⑮ 特 願 昭54—100710

⑯ 発 明 者 北村悟志

⑰ 出 願 昭54(1979)8月9日

市原市辰巳台東3丁目14番地

⑱ 発 明 者 大橋遊

⑰ 出 願 人 日曹油化工業株式会社

市原市辰巳台東3丁目14番地

東京都中央区日本橋本町4丁目
1番地

⑲ 発 明 者 飛田俊

⑳ 代 理 人 弁理士 伊藤晴之 外1名

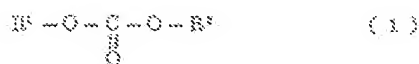
明 細 書

1. 発明の名称

芳香族炭酸エステルの製造法

2. 特許請求の範囲

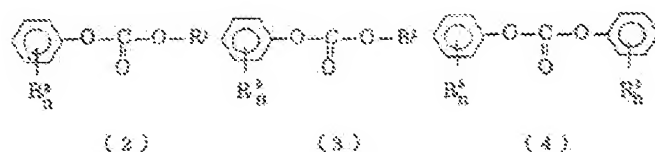
1. アルカリ金属、又はアルカリ土類金属のハロゲン化物、炭酸塩、カルボン酸塩、水酸化物、アルコキシド、およびフェノキシドからなる群の中から選ばれた1種又は2種以上の化合物の存在下、一般式(1)で表わされる炭酸ジエステル



(式中、 R^1 、 R^2 は同じかまたは異なる、アルキル基、アラアルキル基、シクロアルキル基を表わす)

とフェノール又はその低級アルキルエステルとを反応させることを特徴とする、一般式(2)

乃至(4)で表わされる芳香族炭酸エステルの製造法。



(式中、 R^1 は水素原子又は低級アルキル基を、 n は1~3の正整数で置換基 R^3 の数を表わし、それぞれの置換位置は任意である。

又 $\text{C}_6\text{H}_4(R^3)_n-O-$ 基は、原料フェノール又はその低級アルキルエステルからの残基とする)

3. 発明の詳細な説明

本発明は芳香族炭酸エステルの製造法に関し、さらに詳しくは芳香族ポリカーボネートの原料、イソシアネートの合成中間体、溶剤等の用途に有用な芳香族カーボネートを工業的に大量に、かつ安価に入手可能な触媒を用いて、簡単な操作により高純度で製造する方法に関する。

芳香族炭酸エステルは、従来フェノールとホスゲンから製造されているが、この方法によれば猛毒性のホスゲンの使用による危険性及び、多量の塩化水素の副生等の欠点を有している。又、近年フェノールと工業的に大量にかつ安価に得られる一般化炭素を原料とする方法（例えば、Ger. offm. 2738437、2738437、2738438等）が提案されているが、この方法によっても猛毒性の一般化炭素を使用する危険性をのがれるものではない。

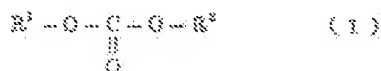
一方、上記の欠点のない製造法としてフェノールとアルキル炭酸エステルとをルイス酸性触媒を用いて反応させ製造する方法が提案されてい

る（特開昭51-105032）。この方法においては簡単な操作及び危険性のないこと等の長を有するが、一方原料としてフェノールのアシルエステルでなくフェノールを用いた場合一般に極めて低収率であるばかりか、取得炭酸エステルの大部分はフェノールが1分子のみエステル交換した生成物であるフェニール・アルキル炭酸エステルであり、ジアリール炭酸エステルを取得したい場合には非常に効率の悪い方法であった。また、この方法に提案されている触媒のうちには塩化水素を反応時多量に発生して、装置の耐蝕に支障をきたすものであったり、高沸点副生成物を生じるなどの工業的製法として難点を有していた。

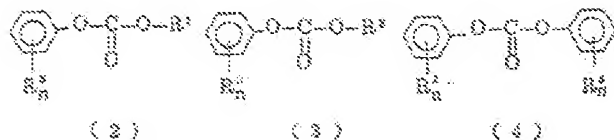
本発明者らは、アルキル炭酸エステルとフェノールとのエステル交換法に於て、簡単な操作及び危険性のないことの特長を持ち、かつ上記の欠点のない方法について鋭意検討を加えた結果アルカリ金属又はアルカリ土類金属のある種の化合物をエステル交換触媒に使用することによ

- 3 -

り当目的を容易に達成できることを見出し本発明に到達したものである。即ち、本発明はアルカリ金属又はアルカリ土類金属のハロゲン化物、炭酸塩、カルボン酸塩、水酸化物、アルコキシド又はフェノキシドの群の中から選ばれた1種又は2種以上の化合物の存在下、一般式（1）で表わされる炭酸ジエステル

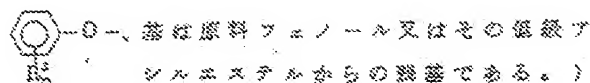


（式中、 R^1 、 R^2 は同じか異なる、アルキル基、アラアルキル基、シクロアルキル基を要せず）とフェノール又はその低級アシルエステルとを反応させることを特徴とする一般式（2）乃至（4）で表わされる芳香族炭酸エステルの改良された製造法である。



- 4 -

（式中、 R^1 は水素原子又は低級アルキル基を、 n は1～3の正整数で置換基 R^1 の数を表わし、それぞれの置換位置は任意である。また



本発明に用いられる原料は、（1）式に示される炭酸ジエステル、フェノール又はその低級アシルエステル、エステル交換触媒及び必要ならば反応溶媒であり、それぞれを以下に具体的に説明すれば、（1）式に示される炭酸ジエステルとしては、 R^1 、 R^2 のアルキル基として具体的に好ましい例としてメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ノルマル、イソ、第2級又は第3級ブチル、ペンチル、オクチル等のアルキル基を挙げることができ、これらのアルキル基はメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、ブトキシ等の低級アルコキシ基、ハロゲン等の置換基を有していてもよい。又 R^1 、 R^2 のアラアルキル基としてはベンジル、フェニル、フ

フェニルプロピル、トリルメチル、キシリルメチル等を好ましい具体例として挙げることができる。また R^1 、 R^2 がシクロアルキル基の具体例としてはシクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、シクロペンチル基等を挙げることができる。フェノール又はその低級アルキルエステルの好ましい具体例としては、フェノール、オルト、メタ又はパラクレゾール、オルト、メタ又はパラエチルフェノール、オルト、メタ又はパラプロピル（又はイソプロピル）フェノール、オルト、メタ又はパラノルマル（又はイソ、第2級、第3級）ブチルフェノール、2,3、2,4又は2,6キシレンール、メチルエチルフェノール、2,4,6-トリメチルフェノール、ジメチルエチルフェノール、ジブチルフェノール、メチル・ブチルフェノール等各種の低級アルキルフェノール又はそれらの酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸安息香酸等の低級アルキルエステルを挙げることができる。

触媒として用いられるアルカリ金属化合物、ア

- 7 -

ルの各種フェノキシドが好ましく、具体的にはフェノキシド、オルト、メタ又はパラメチルフェノキシド、オルト、メタ、又はパラエチルフェノキシド、オルト、メタ、又はパラ、ノルマルブチル（又はイソブチル、第2級、第3級ブチル）フェノキシド、2,4-又は2,6-ジメチルフェノキシド、等が例示できる。

好ましい化合物の具体例としては、塩化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、水酸化リチウム、リチウムフェノキシド、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、ナトリウムエトキシド、ナトリウムフェノキシド、フッ化カリウム、炭酸カリウム、酢酸カリウム、水酸化カリウム、カリウム第3級ブトキシド、カリウムフェノキシド、塩化ベリリウム、炭酸ベリリウム、酢酸ベリリウム、水酸化ベリリウム、塩化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムエトキシド、マグネシウムフェノキシド、塩化カルシウム、酸化カルシウム、硝酸カルシウム等を挙げる

- 8 -

ルカリ土類金属化合物はそれぞれのハロゲン化合物、炭酸塩、カルボン酸塩、水酸化物、アルコキシド、フェノキシドであり、金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム及びベリリウム、マグネシウム、カルシウムが特に好ましい。又、ハロゲンとしてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素である。カルボン酸塩としては酸又は炭素数1~10の脂肪酸、芳香族酸の塩が好ましく、具体的には酢酸、プロピオン酸、酪酸、安息香酸、トルイル酸等の塩を例示できる。またアルコキシドとしては、炭素数1~10のアルコキシドが好ましく、具体的には、メトキシド、エトキシド、ノルマル又はイソプロポキシド、ノルマル、イソ、第2級又は第3級ブトキシド、オクタールアルコキシド、ペンシルアルコキシド、フェニルアルコキシド、シクロヘキシルアルコキシド、2-メトキシエトキシド、2-エトキシエトキシド等のアルコキシドを例示することができる。またフェノキシドとしては、フェノール及び低級アルキル置換フェノール

- 8 -

ことができる。

これらの金属化合物は単独又は混合して用いることができる。また本発明の方法を実施するに際しては、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素等反応不活性の溶剤を必要に応じて使用してもさしつかえない。溶剤の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン等を挙げることができる。

本発明の実施は種々の方法によって行うことができる。具体的には原料の炭酸ジエステル、フェノール又はそのアルキルエステル、及び触媒を反応器に仕込み加熱する方法、原料の添加と反応液の抜き出しを連続的に行う方法、反応に伴い生成するアルコールを反応器の系外に連続的に蒸留除去する方法等が挙げられるが、本発明の反応はエステル交換反応であり、平衡反応であることから生成したアルコールを可及的速やかに系外に除去する方法が好ましい。

また、これらの方法のみにては不十分である

いは必要に応じて加圧あるいは減圧で反応を行うことができる。

原料炭酸ジエステルとフェノール（又はそのアジルエステル）のモル比は特に限定されないが炭酸ジエステル／フェノール（又はそのアジルエステル）＝10/1～1/10のモル比が好ましい。また触媒量は原料炭酸ジエステルに対し、0.05～30モル％が好ましく、0.05モル％^{を過}では反応が遅く、30モル％^{は過剰}はその必要がない。又反応温度は80～200℃が好ましい。

反応によって得られた反応混合物はそのまゝ、又は析出、遠心分離等によって触媒を分離するか又、化学的に不活性化（分解を含む）した後、蒸留あるいは再結晶処理等により高純度の目的とする芳香族炭酸エステルを容易に取得することができる。回収された未反応原料及び分離した触媒は循環使用できることは言うまでもない。以下に実施例によって本発明をさらに詳しく説明するが、これらに限定されない。

—11—

除去しつつ反応液温度150℃から240℃で10時間反応蒸留した。反応混合物をガスクロマトグラフで分析した結果、ジフェニルカーボネート20.5g、フェニル・ノルマルブチルカーボネート8.0gが生成し、これは仕込みジノルマルブチルカーボネートからの転化率41.4%に相当する。なお副反応生成物として予想されたフェニル・ノルマルブチルエーテルは検出されなかった。

実施例2

実施例1と同じ反応器に酢酸フェニル80g、ジノルマルブチルカーボネート40gおよび炭酸リチウム0.5gを入れ攪拌しながら加熱し、常圧から200mmHgの減圧下で生成酢酸ブチルを系外で除去しつつ反応液温度150℃から220℃で10時間反応蒸留した。反応混合物をガスクロマトグラフで分析した結果、ジフェニルカーボネート8.7gおよびフェニル・ノルマルブチルカーボネート8.5gが生成し、これは仕込みジノルマルブチルカーボネートからの転化率89.8%に相

実施例1

グライデー分留塔を付した250ccのガラス反応器にフェノール70g、ジエチルカーボネート50gおよび触媒として炭酸リチウム1.5gを入れ攪拌しながら加熱した。そして塔頂温度78℃以下で生成エタノールを系外で除去しながら、反応温度180℃から220℃で10時間反応蒸留した。反応混合物をガスクロマトグラフで分析した結果、ジフェニルカーボネート18.7gおよびフェニル・エチルカーボネート10.7gが生成し、これは仕込みフェノールからの転化率32.1%に相当する。なお、副反応生成物として予想されたフェニル・エチルエーテルは検出されなかった。

実施例2

実施例1と同じ反応器にフェノール70g、ジノルマルブチルカーボネート50gおよび触媒として塩化マグネシウム1.0gを入れ、塔頂温度118℃以下で生成ノルマルブチノールを系外で

—12—

当する。又、副反応生成物として予想されたフェニル・ノルマルブチルエーテルは検出されなかった。

実施例4～15

実施例1と同じ反応器に表-1の如き原料としてのフェノール類、アルキル炭酸エステル及び触媒を入れ常圧から20mmHg減圧下、反応液温度150℃から240℃で10時間反応蒸留を行ない、反応混合物をガスクロマトグラフで分析した結果を表-1に示した。尚、全ての実施例において相当する副生エーテルはほとんど検出されなかった。

実施例	融 媒 (例)	仕 込 み 原 料 (例)		反 応 生 成 物 (例)	
		フェノール類	ジアルキル炭酸エステル	ジアリール炭酸エステル	アリール・アルキル炭酸エステル
4	フッ化カリウム 1.0	オルトクレゾール 70	ジエチルカーボネート 50	ビス(オルトメチルフェニル)カーボネート 23.4	オルトメチルフェニル、エチルカーボネート 8.7
5	炭酸ナトリウム 1.2	オルトクレゾール 75	ビス(2-メトキシエチル)カーボネート 50	ビス(オルトメチルフェニル)カーボネート 17.0	オルトメチルフェニル、2-メトキシエチルカーボネート 8.8
6	塩化ベリリウム 1.1	オルト第2級ブチルフェニル 80	ジエチルカーボネート 40	ビス(オルト第2級ブチルフェニル)カーボネート 30.6	オルト第2級ブチルフェニル、エチルカーボネート 15.7
7	酢酸リチウム 0.5	オルト第2級ブチルフェニル 85	ジノルマルブチルカーボネート 40	ビス(オルト第2級ブチルフェニル)カーボネート 17.3	オルト第2級ブチルフェニル、ノルマルブチルカーボネート 10.9
8	水酸化ナトリウム 0.7	2,6-キシレンオール 80	ジエチルカーボネート 50	ビス(2,6-ジメチルフェニル)カーボネート 18.5	2,6-ジメチルフェニル、エチルカーボネート 11.8
9	臭化カルシウム 1.5	2,6-キシレンオール 70	ジノルマルブチルカーボネート 50	ビス(2,6-ジメチルフェニル)カーボネート 11.7	2,6-ジメチルフェニル、ノルマルブチルカーボネート 5.8
10	ナトリウムエトキシド 0.6	2,4,6-トリメチルフェニル 70	ジベンジルカーボネート 50	ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)カーボネート 15.9	2,4,6-トリメチルフェニル、ベンジルカーボネート 7.1
11	カリウムフェノキシド 1.1	2,4,6-トリメチルフェニル 70	ジノルマルブチルカーボネート 50	ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)カーボネート 14.5	2,4,6-トリメチルフェニル、ノルマルブチルカーボネート 12.4
12	炭酸ベリリウム 1.4	フェノール 70	ジエチルカーボネート 60	ジフェニルカーボネート 17.5	フェニル、エチルカーボネート 12.0
13	マグネシウムエトキシド 1.9	オルトクレゾール 70	ジエチルカーボネート 50	ビス(オルトメチルフェニル)カーボネート 22.7	オルトメチルフェニル、エチルカーボネート 7.1
14	水酸化マグネシウム 0.6	2,6-キシレンオール 50	ジノルマルブチルカーボネート 45	ビス(2,6-ジメチルフェニル)カーボネート 14.3	2,6-ジメチルフェニル、ノルマルブチルカーボネート 12.4
15	酢酸カルシウム 1.5	2,4,6-トリメチルフェニル 80	ジノルマルブチルカーボネート 40	ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)カーボネート 13.6	2,4,6-トリメチルフェニル、ノルマルブチルカーボネート 9.8